

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

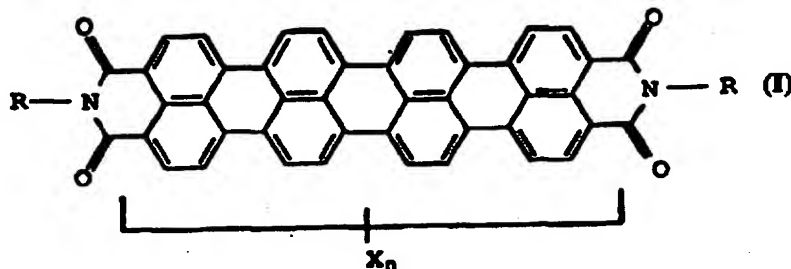
(51) Internationale Patentklassifikation 6: C09B 5/62, C07D 221/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/22332
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00118		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Juli 1996 (25.07.96)	
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Januar 1996 (12.01.96)		(81) Bestimmungsstaaten: CN, CZ, FI, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 195 01 576.2 20. Januar 1995 (20.01.95) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN E.V., BERLIN [DE/DE]; Hofgartenstrasse 2, D-80539 München (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜLLEN, Klaus [DE/DE]; Geisbergstrasse 139, D-50939 Köln (DE). QUANTE, Heribert [DE/DE]; Geisselstrasse 2, D-50823 Köln (DE). BÖHM, Arno [DE/DE]; Staudenweg 63, D-68305 Mannheim (DE).			
(74) Anwälte: PAASHAUS, Sabine usw.; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: SUBSTITUTED QUATERRYLENE TETRACARBOXYLIC ACID DIIMIDES

(54) Bezeichnung: SUBSTITUIERTE QUATERRYLENTETRACARBONSÄUREDIIIMIDE

(57) Abstract

The invention concerns quaterrylene tetracarboxylic acid diimides of formula (I), in which the variables have the following meanings: R represents hydrogen; C₁-C₃₀-alkyl whose carbon chain can be interrupted by one or more of the groupings -O-, -S-, -NR¹-, -CO- and/or -SO₂- and which can be singly or multiply substituted by cyano, C₁-C₆-alkoxy or a 5-7 member heterocyclic group, bound by a nitrogen atom, which can contain additional heteroatoms and can be aromatic; R¹ then represents hydrogen or C₁-C₆ alkyl; C₃-C₈ cycloalkyl whose carbon skeleton can be interrupted by one or more of the groupings -O-, -S- and/or -NR¹-, aryl or hetaryl which can be singly or multiply substituted by C₁-C₁₈ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, cyano, -CONHR², -NHCOR² and/or aryl or a hetarylazo which itself can be substituted by C₁-C₁₀ alkyl, C₁-C₆ alkoxy or cyano; R² represents hydrogen; C₁-C₁₈ alkyl or hetaryl which can be substituted by C₁-C₆ alkyl, C₁-C₆ alkoxy, halogen or cyano; X represents hydrogen; C₁-C₁₈ alkyl; aryloxy, arylthio, hetaryloxy or hetarylthio which can be substituted by C₁-C₄ alkyl or C₁-C₄ alkoxy; n is a number between 2 and 12. The invention also concerns the production of the said compounds and their use as pigments or fluorescent dyes, and substituted 9-haloperylene-3,4-dicarboxylic acid imides III as their intermediate products.



BEST AVAILABLE COPY

(57) Zusammenfassung

Quaterrylentetracarbonsäurediimide (I), in der die Variablen folgende Bedeutung haben: R Wasserstoff; C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeutet; C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sein kann, bedeutet; X Halogen; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann; n eine Zahl von 2 bis 12, ihre Herstellung und Verwendung als Pigmente oder Fluoreszenzfarbstoffe sowie substituierte 9-Halogenperylene-3,4-dicarbonsäureimide III als ihre Zwischenprodukte.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

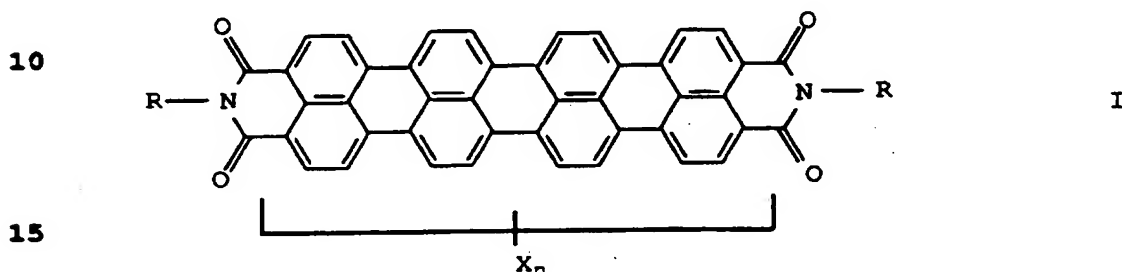
AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Substituierte Quaterrylentetracarbonsäurediimide

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Quaterrylentetracarbonsäurediimide der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

20 R Wasserstoff;

C_1 - C_{30} -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C_1 - C_6 -Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

25

R¹ Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet;

30

C_5 - C_8 -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann;

35

Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Cyano, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

40

R² Wasserstoff; C_1 - C_{18} -Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sein kann, bedeutet;

45

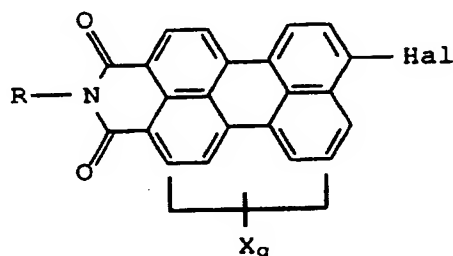
X Halogen; C_1 - C_{18} -Alkyl; Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein kann;

n eine Zahl von 2 bis 12.

Außerdem betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Quaterryl-
 5 lentetracarbonsäurediimide und ihre Verwendung als Fluoreszenz-
 farbstoffe oder Pigmente.

Nicht zuletzt betrifft die Erfindung neue 9-Halogenpery-
 len-3,4-dicarbonsäureimide der allgemeinen Formel III

10



III

15

in der R und X die oben angegebene Bedeutung haben und Hal Halo-
 20 gen und q 2 bis 4 bedeutet, als Zwischenprodukte für die Quater-
 rylentetracarbonsäurediimide I.

In der EP-A-596 292 wird am Beispiel von N,N'-Didodecylquaterry-
 len-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid die Herstellung unsubsti-
 25 tuierter Quaterrylentetracarbonsäurediimide (Formel I: n = 0;
 R = n-C₁₂H₂₅) und ihre Eignung als Fluoreszenzfarbstoffe und Pig-
 mente beschrieben.

Ausgehend von N-Dodecylperylen-3,4,9,10-tetracarbon-
 30 säure-3,4-imid-9,10-anhydrid, wird durch Decarboxylierung in Ka-
 lilauge unter Druck und bei erhöhter Temperatur N-Dodecylpery-
 len-3,4-dicarbonsäureimid erhalten, welches zu N-Dodecyl-9-brom-
 perylen-3,4-dicarbonsäureimid bromiert wird. Dieses wird unter
 Bromabspaltung in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels und
 35 eines metallorganischen Katalysators zum entsprechenden Bipery-
 lenderivat umgesetzt, welches schließlich durch Erhitzen in alka-
 lischem Medium in Gegenwart eines Oxidationsmittels in das o.g.
 Quaterrylenderivat überführt wird.

40 In der EP-A-596 292 wird jedoch kein Weg zur Herstellung substi-
 tuierter Quaterrylentetracarbonsäurediimide I (im folgenden kurz
 "Quaterrylimide" genannt) offenbart, die aber gerade von besonde-
 rem Interesse sind, da durch gezielte Substitution die
 anwendungstechnischen Eigenschaften (z.B. Löslichkeit, Hydrophi-
 45 lie bzw. Lipophilie, Absorptions- und Emissionsverhalten) einge-
 stellt und variiert werden können.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue, substituierte Quatterrylimide bereitzustellen, die sich durch günstige Anwendungseigenschaften (bei Fluoreszenzfarbstoffen beispielsweise auch gute Löslichkeit in den Anwendungsmedien) auszeichnen, und
5 damit die Möglichkeit zur optimalen Anpassung an den jeweiligen Anwendungszweck zu bieten.

Demgemäß wurden die Quatterrylimide der eingangs definierten Formel I gefunden.

10

Bevorzugte Quatterrylimide I sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Außerdem wurden verschiedene Verfahren zur Herstellung der Quatterrylimide I gefunden, welche ebenfalls den Ansprüchen zu entnehmen sind.

Schließlich wurde die Verwendung der Quatterrylimide I als Pigmente oder Fluoreszenzfarbstoffe gefunden.

20

Nicht zuletzt wurden die 9-Halogenperylen-3,4-dicarbonsäureimide der eingangs definierten Formel III als Zwischenprodukte für die Herstellung der Quatterrylimide I gefunden.

25 Alle in den Formeln I auftretenden Alkylgruppen können sowohl geradkettig als auch verzweigt sein. Aromatische Reste, die substituiert sind, können im allgemeinen bis zu 3, bevorzugt 1 oder 2 der genannten Substituenten aufweisen.

30 Als Beispiele für geeignete Reste R und X (bzw. für deren Substituenten) seien im einzelnen genannt:

Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Neopentyl, tert.-Pentyl, Hexyl,
35 2-Methylpentyl, Heptyl, 1-Ethylpentyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Isooctyl, Nonyl, Isononyl, Decyl, Isodecyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl und Eicosyl (die obigen Bezeichnungen Isooctyl, Isononyl, Isodecyl und Isotridecyl sind Trivialbezeichnungen und stammen von den nach der Oxosynthese erhaltenen Alkoholen - vgl. dazu Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 7, Seiten 215 bis 217, sowie Band 11, Seiten 435 und 436);

45 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Propoxyethyl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxyethyl, 2- und 3-Methoxypropyl, 2- und 3-Ethoxypropyl, 2- und 3-Propoxypropyl, 2- und 3-Butoxypropyl, 2- und 4-Methoxy-

butyl, 2- und 4-Ethoxybutyl, 2- und 4-Propoxybutyl, 3,6-Dioxaheptyl, 3,6-Dioxaoctyl, 4,8-Dioxanonyl, 3,7-Dioxaoctyl, 3,7-Dioxanonyl, 4,7-Dioxaoctyl, 4,7-Dioxanonyl, 2- und 4-Butoxybutyl, 4,8-Dioxadecyl, 3,6,9-Trioxadecyl, 3,6,9-Trioxaundecyl, 5 3,6,9-Trioxadodecyl, 3,6,9,12-Tetraoxatridecyl und 3,6,9,12-Tetraoxatetradecyl;

2-Methylthioethyl, 2-Ethylthioethyl, 2-Propylthioethyl, 2-Iso-propylthioethyl, 2-Butylthioethyl, 2- und 3-Methylthiopropyl, 10 2- und 3-Ethylthiopropyl, 2- und 3-Propylthiopropyl, 2- und 3-Butylthiopropyl, 2- und 4-Methylthiobutyl, 2- und 4-Ethylthiobutyl, 2- und 4-Propylthiobutyl, 3,6-Dithiaheptyl, 3,6-Dithiaoctyl, 4,8-Dithianonyl, 3,7-Dithiaoctyl, 3,7-Dithianonyl, 4,7-Dithiaoctyl, 4,7-Dithianonyl, 2- und 4-Butylthiobutyl, 15 4,8-Dithiadecyl, 3,6,9-Trithiadecyl, 3,6,9-Trithiaundecyl, 3,6,9-Trithiadodecyl, 3,6,9,12-Tetrathiatridecyl und 3,6,9,12-Tetrathiatetradecyl;

2-Monomethyl- und 2-Monoethylaminoethyl, 2-Dimethylaminoethyl, 20 2- und 3-Dimethylaminopropyl, 3-Monoisopropylaminopropyl, 2- und 4-Monopropylaminobutyl, 2- und 4-Dimethylaminobutyl, 6-Methyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazaheptyl, 3,6-Diazoaoctyl, 3,6-Dimethyl-3,6-diazoaoctyl, 9-Methyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazadecyl, 3,6,9-Triaza- 25 undecyl, 3,6,9-Trimethyl-3,6,9-triazaundecyl, 12-Methyl-3,6,9,12-tetraazatridecyl und 3,6,9,12-Tetramethyl-3,6,9,12-tetraaza-tridecyl;

Propan-2-on-1-yl, Butan-3-on-1-yl, Butan-3-on-2-yl und 2-Ethyl- 30 pentan-3-on-1-yl;

2-Methylsulfonylethyl, 2-Ethylsulfonylethyl, 2-Propylsulfonyl-ethyl, 2-Isopropylsulfonylethyl, 2-Butylsulfonylethyl, 2- und 3-Methylsulfonylpropyl, 2- und 3-Ethylsulfonylpropyl, 2- und 35 3-Propylsulfonylpropyl, 2- und 3-Butylsulfonylpropyl, 2- und 4-Methylsulfonylbutyl, 2- und 4-Ethylsulfonylbutyl, 2- und 4-Propylsulfonylbutyl und 4-Butylsulfonylbutyl;

Carboxymethyl, 2-Carboxyethyl, 3-Carboxypropyl, 4-Carboxybutyl, 40 5-Carboxypentyl, 6-Carboxyhexyl, 8-Carboxyoctyl, 10-Carboxydecyl, 12-Carboxydodecyl und 14-Carboxytetradecyl;

Sulfomethyl, 2-Sulfoethyl, 3-Sulfopropyl, 4-Sulfobutyl, 5-Sulfo-pentyl, 6-Sulfohexyl, 8-Sulfooctyl, 10-Sulfodecyl, 12-Sulfo- 45 dodecyl und 14-Sulfotetradecyl;

2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 1-Hydroxyprop-2-yl, 2- und 4-Hydroxybutyl, 1-Hydroxybut-2-yl und 8-Hydroxy-4-oxaoctyl, 2-Cyanoethyl, 3-Cyanopropyl, 2-Methyl-3-ethyl-3-cyanopropyl, 7-Cyano-7-ethylheptyl und 4-Methyl-7-methyl-7-cyanoheptyl;

5

Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, Butoxy, Isobutoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Neopentoxy, tert.-Pentoxy und Hexoxy;

10 Carbamoyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, Propylaminocarbonyl, Butylaminocarbonyl, Pentylaminocarbonyl, Hexylaminocarbonyl, Heptylaminocarbonyl, Octylaminocarbonyl, Nonylaminocarbonyl, Decylaminocarbonyl und Phenylaminocarbonyl;

15 Formylamino, Acetylamino, Propionylamino und Benzoylamino;
Chlor, Brom und Iod;

Phenylazo, 2-Naphthylazo, 2-Pyridylazo und 2-Pyrimidylazo;

20 Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, 2-Dioxanyl, 4-Morpholinyl, 2- und 3-Tetrahydrofuryl, 1-, 2- und 3-Pyrrolidinyl und 1-, 2-, 3- und 4-Piperidyl;

Phenyl, 2-Naphthyl, 2- und 3-Pyrryl, 2-, 3- und 4-Pyridyl, 2-, 4- und 5-Pyrimidyl, 3-, 4- und 5-Pyrazolyl, 2-, 4- und 5-Imidazolyl, 2-, 4- und 5-Thiazolyl, 3-(1,2,4-Triazolyl), 2-(1,3,5-Triazolyl), 6-Chinaldyl, 3-, 5-, 6- und 8-Chinolinyl, 2-Benzoxazolyl, 2-Benzothiazolyl, 5-Benzothiadiazolyl, 2- und 5-Benzimidazolyl und 1- und 5-Isochinolyl;

30

2-, 3- und 4-Methylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2-, 3- und 4-Ethylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diethylphenyl, 2,4,6-Triethylphenyl, 2-, 3- und 4-Propylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dipropylphenyl, 2,4,6-Tripropylphenyl,

35 2-, 3- und 4-Isopropylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diisopropylphenyl, 2,4,6-Triisopropylphenyl, 2-, 3- und 4-Butylphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dibutylphenyl, 2,4,6-Tributylphenyl, 2-, 3- und 4-Isobutylphenyl, 2,4-, 3,5 und 2,6-Diisobutylphenyl, 2,4,6-Triisobutylphenyl, 2-, 3- und 4-sec.-Butylphenyl, 2,4-, 3,5- und

40 2,6-Di-sec.-butylphenyl und 2,4,6-Tri-sec.-butylphenyl; 2-, 3- und 4-Methoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dimethoxyphenyl,

2,4,6-Trimethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Ethoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Diethoxyphenyl, 2,4,6-Triethoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Propoxyphenyl, 2,4-, 3,5- und 2,6-Dipropoxyphenyl, 2-, 3- und 4-Iso-

45 propoxyphenyl, 2,4- und 2,6-Diisopropoxyphenyl und 2-, 3- und 4-Butoxyphenyl; 2-, 3- und 4-Chlorphenyl und 2,4-, 3,5- und

2,6-Dichlorphenyl; 2-, 3- und 4-Hydroxyphenyl und 2,4-, 3,5- und

2,6-Dihydroxyphenyl; 2-, 3- und 4-Cyanophenyl; 3- und 4-Carboxyphenyl; 3- und 4-Carboxyamidophenyl, 3- und 4-N-Methylcarboxamidophenyl und 3- und 4-N-Ethylcarboxamidophenyl; 3- und 4-Acetylaminophenyl, 3- und 4-Propionylaminophenyl und 3- und 4-Butyrylaminophenyl; 3- und 4-N-Phenylaminophenyl, 3- und 4-N-(o-Tolyl)aminophenyl, 3- und 4-N-(m-Tolyl)aminophenyl und 3- und 4-(p-Tolyl)aminophenyl; 3- und 4-(2-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(3-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(4-Pyridyl)aminophenyl, 3- und 4-(2-Pyrimidyl)aminophenyl und 4-(4-Pyrimidyl)aminophenyl;

10

4-Phenylazophenyl, 4-(1-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Naphthylazo)phenyl, 4-(4-Naphthylazo)phenyl, 4-(2-Pyridylazo)phenyl, 4-(3-Pyridylazo)phenyl, 4-(4-Pyridylazo)phenyl, 4-(2-Pyrimidylazo)phenyl, 4-(4-Pyrimidylazo)phenyl und 4-(5-Pyrimidylazo)phenyl;

15

Phenoxy, Phenylthio, 2-Naphthoxy, 2-Naphthylthio, 2-, 3- und 4-Pyridyloxy, 2-, 3- und 4-Pyridylthio, 2-, 4- und 5-Pyrimidyloxy und 2-, 4- und 5-Pyrimidylthio.

20

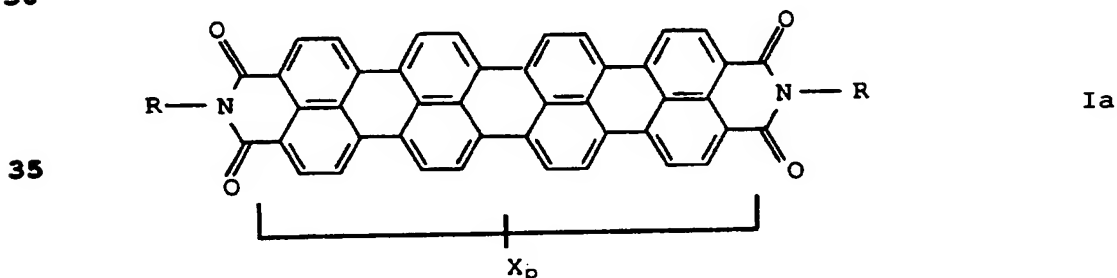
Bei den erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der kernsubstituierten Quaterrylimide I wird stets von einem Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II (im folgenden kurz "Perylimid" genannt) ausgegangen. In Abhängigkeit davon, welches Substitutionsmuster die Quaterrylimide I aufweisen sollen, ist entweder ein

25

unsubstituiertes oder ein bereits am Perylenkern substituiertes Perylen-3,4-dicarbonsäureimid II als Ausgangsmaterial geeignet.

Quaterrylimide der Formel Ia

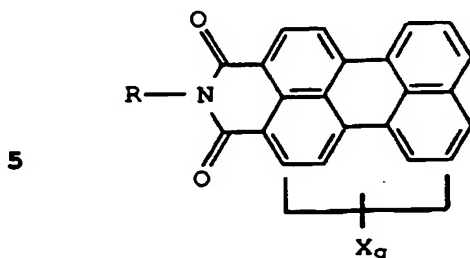
30



35

die 4 oder 8 der Substituenten X tragen und zwar in den Positionen 1,7,10,16 und 1,7,11,17 bzw. 1,6,7,10,11,16,17,20, werden vorteilhaft ausgehend von substituierten Perylimiden der Formel IIa

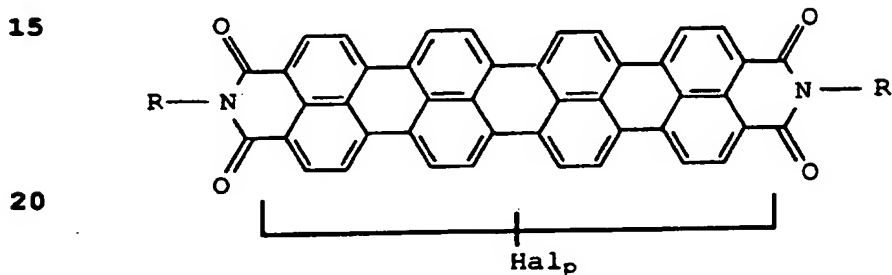
45



IIa

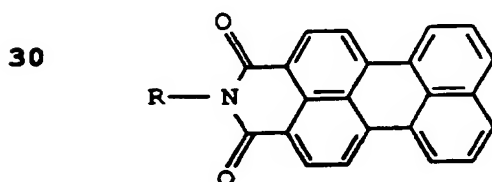
10 die bereits 2 oder 4 der Substituenten X tragen und zwar in den Positionen 1,7 bzw. 1,6,7,12, erhalten.

Quaterrylimide der Formel Ib



Ib

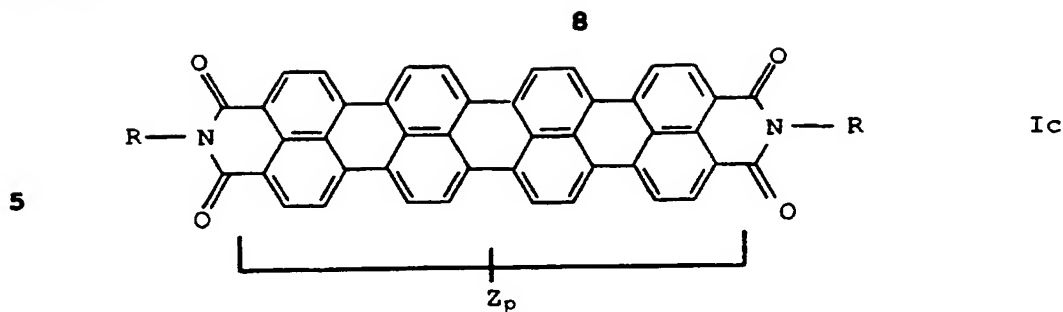
25 die 4 oder 8 Halogenatome (bevorzugt Chlor oder Brom) enthalten und zwar in den Positionen 1,6,11,16 bzw. 1,6,7,10,11,16,17,20, werden erfindungsgemäß durch selektive Halogenierung der unsubstituierten Perylimide der Formel I Ib



IIb

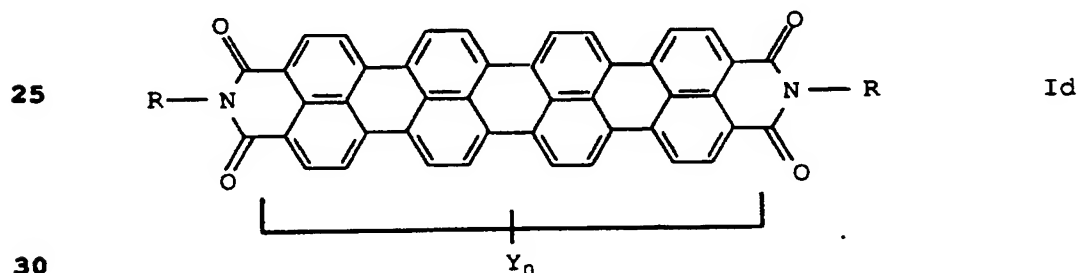
35 erhalten. Die Zahl von 8 Substituenten wird insbesondere bei chlorierten Produkten erreicht, die selbstverständlich auch nur 4 Chloratome enthalten können, während durch Bromierung in der Regel nur eine Substituentenzahl von 4 erzielt wird, jeweils (ganz besonders bei der Bromierung) selektiv in den genannten
40 Positionen.

Quaterrylimide der Formel Ic



- 10 die durch 4 oder 8 Substituenten Z (Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, vorzugsweise Phenoxy oder Pyrimidyloxy) substituiert sind und zwar in den für die Quaterrylimide Ib genannten Positionen 1,6,11,16 bzw. 1,6,7,10,11,16,17,20, lassen
- 15 sich erfindungsgemäß ebenfalls von den unsubstituierten Perylen-3,4-dicarbonsäureimiden IIb ausgehend herstellen, indem die Perylimide IIb zunächst halogeniert und dann einer nucleophilen Substitution (Austausch der Halogenatome durch die Reste Z) unterzogen werden.

20 Quaterrylimide der Formel Id



- die 2, 4, 6, 8 oder 12 Substituenten Y (Halogen oder Reste Z, wie sie bei den Quaterrylimiden der Formel Ic genannt sind) tragen und zwar bevorzugt in den Positionen 1,6; 1,7,8,18;
- 35 1,7,9,11,17,19; 1,6,7,10,11,16,17,20 bzw. 1,6,7,8,9,10,11,16,17,18,19,20, können durch Halogenierung (und gegebenenfalls nucleophilen Austausch) der unsubstituierten Quaterrylimide Id' (n = 0) erhalten werden, die ebenfalls wie die erfindungsgemäßen substituierten Quaterrylimide Ia - Ic ausgehend
- 40 von entsprechenden Perylimiden II, durch deren Überführung in 9-Halogenperylimide (insbesondere 9-Bromperylimide) III, Kupplung zweier 9-Halogenperylimide zu entsprechenden Biperylenen IV und deren Oxidation zu den Quaterrylimiden I zugänglich sind.
- 45 Die bei den erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren als Ausgangsstoffe eingesetzten Perylen-3,4-dicarbonsäureimide II sind in der ebenfalls anhängigen deutschen Patentanmeldung 195 01 737.4 be-

schrieben und können vorteilhaft nach den dort ebenfalls vorgestellten Verfahren hergestellt und gewünschtenfalls gereinigt werden.

- 5 Danach erfolgt die Herstellung der Perylimide II durch Umsetzung der entsprechend substituierten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuren bzw. deren Anhydride, insbesondere der Dianhydride, mit den gewünschten primären Aminen (RNH_2).
- 10 Die Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuren bzw. deren Anhydride können ihrerseits durch Halogenierung und gewünschtenfalls anschließenden Austausch der Halogenatome durch Aryloxy-, Arylthio-, Hetaryloxy-, Hetarylthio- oder Alkylreste erhalten werden.
- 15 Die besonders interessanten, 1,7-disubstituierten Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuren bzw. Anhydride sind dabei, wie in den älteren deutschen Patentanmeldungen 195 47 209.8 und 195 47 210.1 beschrieben, nach einem mehrstufigen Verfahren ausgehend von durch selektive Bromierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure bzw. -dianhydrid in 100 gew.-%iger Schwefelsäure bei 20 80 bis 90°C hergestellter 1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäure bzw. deren Dianhydrid erhältlich. Diese werden in Gegenwart eines polaren aprotischen Lösungsmittels wie N-Methylpyrrolidon und gegebenenfalls eines Imidierungskatalysators, z.B. einer organischen oder anorganischen Säure oder eines Übergangsmetallsalzes, mit einem primären Amin zum entsprechenden 1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid umgesetzt, welches anschließend entweder in Gegenwart eines inerten aprotischen Lösungsmittels wie N-Methylpyrrolidon und einer nicht oder nur 25 schwach nucleophilen Base, z.B. Natrium- oder Kaliumcarbonat, mit einem aromatischen Alkohol oder Thioalkohol oder aber in Gegenwart eines aprotischen Lösungsmittels wie Tetrahydrofuran, eines Palladiumkomplexes als Katalysator sowie eines Kupfersalzes als Cokatalysator und einer Base, z.B. Piperidin, mit einem 1-Alkin 30 umgesetzt wird. Im letztgenannten Fall werden 1,7-disubstituierte Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimide erhalten, die im Substituenten R^2 ungesättigte Bindungen enthalten, die durch Nachrühren in einer Wasserstoffatmosphäre oder durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff reduziert werden können. In einem letzten 40 Reaktionsschritt wird das entweder 1,7-diaroxy-, -diarylthio- oder -dialkylsubstituierte Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimid dann in Gegenwart eines polaren protischen Lösungsmittels wie Isopropanol und einer Base, z.B. Natrium- oder Kaliumhydroxid, zu 45 deren Dianhydrid verseift.

Die Umsetzung der Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuren bzw. der Anhydride mit den primären Aminen RNH_2 erfolgt nach dem in der ebenfalls anhängigen deutschen Patentanmeldung 195 01 737.4 beschriebenen Verfahren in Gegenwart einer tertiären stickstoff-
5 basischen Verbindung als Lösungsmittel und eines Übergangsmetalls oder Übergangsmetallsalzes als Katalysator.

Als Beispiele für geeignete Stickstoffbasen werden cyclische Imide wie N-Methylpyrrolidon, tertiäre aliphatische Amine NR^3 ,
10 deren Alkylreste R 4 bis 8 C-Atome aufweisen, wie Trihexylamin, und vor allem aromatische Heterocyclen wie Chinaldin, Isochinolin und insbesondere Chinolin genannt.

Die Lösungsmittelmenge beträgt üblicherweise 2 bis 20 kg, vor-
15 zugsweise 6 bis 12 kg, je kg Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid.

Als Katalysatoren werden insbesondere die Übergangsmetalle Eisen und vor allem Zink und Kupfer sowie besonders auch deren anorga-
20 nische und organische Salze, vorzugsweise Kupfer(I)oxid, Kupfer(II)oxid, Kupfer(I)chlorid, Kupfer(II)acetat, Zinkacetat und Zinkpropionat, eingesetzt.

In der Regel kommen 5 bis 80 Gew.-% Katalysator, bezogen auf das
25 Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid, zum Einsatz. Bevorzugte Mengen betragen bei den Kupferverbindungen 10 bis 25 Gew.-% und bei den Zinksalzen 40 bis 60 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf das Anhydrid.

30 Als primäre Amine können bei diesem Verfahren alle bei der Reaktionstemperatur stabilen primären Amine, vorzugsweise solche, deren Siedepunkt beim Reaktionsdruck oberhalb der Reaktionstemperatur liegt, eingesetzt werden.

35 Die Reaktionstemperatur beträgt im allgemeinen 120 bis 250°C, insbesondere 170 bis 235°C, wobei zweckmäßigerweise unter Schutzgas (z.B. Stickstoff) sowohl bei Normaldruck als auch bei einem Überdruck von üblicherweise bis zu 10 bar gearbeitet wird.

40 Das dort verwendete Molverhältnis der Ausgangsverbindungen Amin und Anhydrid liegt in der Regel bei 0,8:1 bis 6:1. Bei druckloser Fahrweise (d.h. Normaldruck) beträgt es vorzugsweise 0,8:1 bis 1,2:1, bei Umsetzung unter erhöhtem Druck insbesondere 2:1 bis 4:1.

Genügen die nach diesem Verfahren erhaltenen (Roh-)Produkte nicht den gewünschten Reinheitsanforderungen für die vorliegende Umsetzung (in der Regel werden Produkte mit Wertgehalten $\geq 80\%$ erhalten), so können sie noch dem ebenfalls beschriebenen Reinigungs-
5 verfahren unterzogen werden.

Dabei werden die Perylen-3,4-dicarbonsäureimid-Rohprodukte zunächst durch etwa 10 bis 60 minütiges Erhitzen in der üblicherweise 3- bis 10fachen, vorzugsweise 5,5- bis 6,5fachen, Gewichts-
10 menge N-Methylpyrrolidon (kurz: NMP) in NMP-Addukte überführt.

Geeignete Temperaturen betragen hierbei im allgemeinen 140 bis 200°C, bevorzugt 160 bis 180°C.

15 Erfolgte die Herstellung des Imids bereits in NMP als Lösungsmittel, kann dieser Schritt selbstverständlich entfallen.

Die isolierten NMP-Addukte werden anschließend einer alkalischen Reinigungsbehandlung in Gegenwart eines organischen Verdünnungs-
20 mittels bei etwa 50 bis 150°C, bevorzugt 60 bis 120°C, unterzogen. Gewünschtenfalls kann noch eine saure Nachbehandlung angeschlossen werden.

Als Verdünnungsmittel eignen sich dabei neben inerten aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol und Xylol vorzugsweise Alkohole,
25 die ein- oder mehrwertig sein können, z.B. aromatische Alkohole wie Phenol und Benzylalkohol und aliphatische Alkohole, sowohl Glykole und Glykolether, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylglykol als auch insbesondere C₂-C₆-Alkohole wie Ethanol,
30 Propanol, Butanol, Pentanol und Hexanol, die auch verzweigt sein können, wie bevorzugt Isopropanol.

In der Regel werden 40 bis 200 kg, insbesondere 80 bis 120 kg Verdünnungsmittel je kg NMP-Addukt eingesetzt.

35

Geeignete Basen sind neben sterisch gehinderten Stickstoffbasen, wie Diazabicycloundecen und Diazabicyclo[2.2.2]octan, vor allem Alkalimetallhydroxide, wie Natriumhydroxid und insbesondere Kaliumhydroxid, die zweckmäßigerweise im Gemisch mit Wasser verwendet
40 werden, und Alkalimetallsalze sekundärer und tertiärer aliphatischer (bevorzugt C₃-C₆-)Alkohole, wie Natrium-tert.-butylat und insbesondere Kalium-tert.-butylat.

45

Üblicherweise kommen je kg NMP-Addukt 2 bis 15 kg Base zum Einsatz, vorzugsweise 5 bis 7 kg, insbesondere etwa 6 kg, trockenes Alkalimetallhydroxid bzw. 0,5 bis 1,5 kg, insbesondere 0,7 bis 1 kg, Alkoholat oder Stickstoffbase.

- 5 Gewünschtenfalls kann man noch eine zusätzliche Säurebehandlung anschließen, bei der man den nicht getrockneten Filterkuchen in einer verdünnten anorganischen Säure, z.B. 4 bis 6 gew.-%iger Salzsäure, (etwa 4 bis 6 kg Säure je kg Filterkuchen) aufrührt, 10 und das gereinigte Imid II danach wie üblich isolieren.

- Bei allen erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren besteht der erste Verfahrensschritt a) darin, das als Edukt dienende Perylimid II zu halogenieren. Je nach den gewünschten Quaterrylimiden I wird hierbei nur die 9-Position des Perylimids halogeniert (vorzugsweise bromiert) (in den Fällen Ia und Id) oder werden zusätzlich zu der 9-Position 2 oder 4 weitere Positionen (1- und 6-Position bzw. 1-, 6-, 7- und 10-Position; syn-Halogenierung) halogeniert (in den Fällen Ib und Ic) und so die halogenierten 20 Perylimide der Formeln IIIa, IIIb und IIIc erhalten.

Von besonderer Bedeutung ist, daß die Substituenten R und X nicht von Halogen angegriffen werden.

- 25 Die erfindungsgemäße Halogenierung a) wird stets in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt.

- Geeignete Verdünnungsmittel sind neben halogenierten Aromaten wie Chlor-, Dichlor- und Trichlorbenzolen beispielsweise Halogen- 30 kohlenwasserstoffe, vor allem Methane und Ethane, wie Tribrom-, Tetrachlor- und Tetrabrommethan, 1,2-Dichlor-, 1,1-Dibrom-, 1,2-Dibrom-, 1,1,1-Trichlor-, 1,1,2-Trichlor-, 1,1,1-Tribrom-, 1,1,2-Tribrom-, 1,1,1,2-Tetrachlor-, 1,1,2,2-Tetrachlor-, 1,1,1,2-Tetrabrom- und 1,1,2,2-Tetrabrommethan und vor allem 35 Dichlormethan (Methylenchlorid) und Trichlormethan (Chloroform).

Die Menge an Lösungsmittel ist an sich nicht kritisch. In der Regel werden 30 bis 200 kg, bevorzugt 100 bis 150 kg, Lösungsmittel je kg Perylimid II eingesetzt.

- 40 Die Reaktionstemperaturen liegen generell bei 40 bis 140°C (insbesondere bis 90°C). Je nach dem gewünschten Substitutionsgrad werden zweckmäßigerweise niedrigere oder höhere Temperaturen aus dem genannten Bereich ausgewählt.

13

Soll lediglich in der 9-Position des Perylimids halogeniert werden, so sind Temperaturen von 40 bis 50°C vorzuziehen, wobei sich die Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel empfiehlt.

- 5 Sollen weitere Positionen des Perylengerüsts halogeniert werden, so sind Temperaturen von 60 bis 90°C bevorzugt. Die Trihalogenierung findet vorzugsweise bei 60 bis 70°C statt, die Pentachlorierung im allgemeinen bei etwa 75°C, wobei sich Chloroform bzw. 1,1,2,2-Tetrachlormethan (oder auch Chlorbenzol) besonders als
- 10 Lösungsmittel eignen.

Von besonderem Vorteil ist hier die selektive Halogenierung, insbesondere Bromierung, der oben genannten Positionen.

- 15 Das Molverhältnis von Halogen zu Perylimid II beträgt üblicherweise 10:1 bis 100:1, für die Bromierung vorzugsweise 40:1 bis 60:1 und für die Chlorierung bevorzugt 10:1 bis 40:1.

- Die Halogenierung a) kann sowohl bei Normaldruck als auch bei
- 20 einem Überdruck bis zu etwa 10 bar durchgeführt werden und ist in der Regel nach 2 bis 10 h, besonders 5 bis 7 h, beendet. Die Reaktionszeiten hängen selbstverständlich auch vom gewünschten Halogenierungsgrad ab und nehmen mit zunehmendem Halogengehalt ebenfalls zu.

- 25 In Schritt a) geht man verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise wie folgt vor:

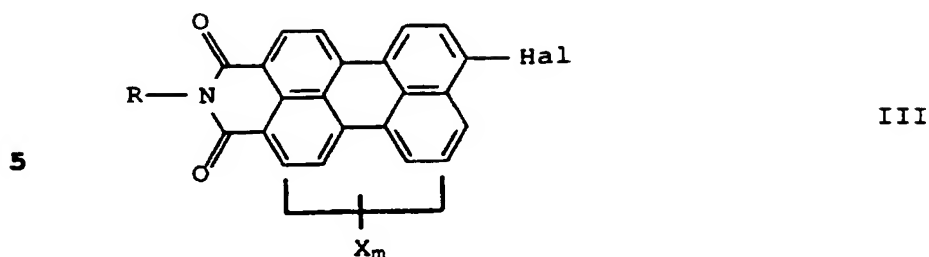
- Man versetzt eine Lösung des Perylimids II im inerten Lösungs-
- 30 mittel, gegebenenfalls unter Druck, mit Halogen und erhitzt unter starkem Rühren auf die Reaktionstemperatur. Nach 2 bis 10 h Reaktionszeit, Abkühlen und gegebenenfalls Entspannen fällt man das Reaktionsgemisch auf Wasser, entfernt den Halogenüberschuß z.B. durch Versetzen mit alkalischer Sulfitlösung, trennt die das Ha-
- 35 logenierungsprodukt enthaltende Phase ab und entfernt das Lösungsmittel.

Die in Schritt a) erhaltenen Halogenperylimide der Formel III

40

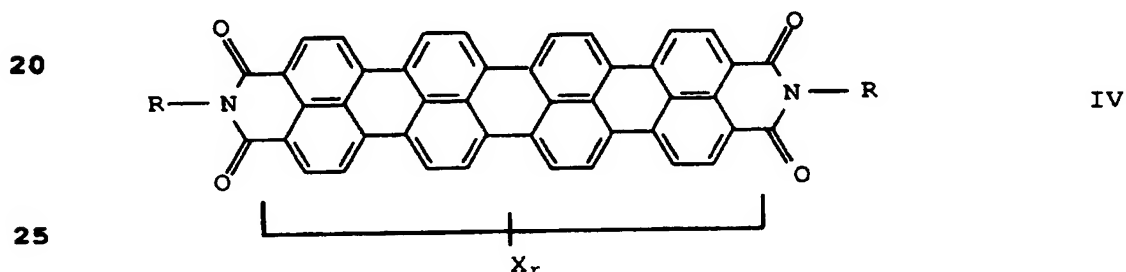
45

14



10 in der Hal Chlor oder Brom und m 0 bis 4 bedeutet, (bzw. die entsprechenden Halogenperylimide IIIa - IIIId) können ohne weitere Reinigung direkt für den nächsten Reaktionsschritt eingesetzt werden.

15 Dieser Schritt (b) besteht in den Fällen der Quaterrylimide Ia, Ib und Id darin, jeweils zwei der entsprechenden Halogenperylimidmoleküle III zu einem Biperylenderivatmolekül der Formel IV



in der r 0 bis 8 bedeutet (bzw. dem entsprechenden Biperylenderivatmolekül IVa, IVb oder IVd) zu koppeln.

30 Im Fall der Quaterrylimide Ic wird zuerst noch ein Zwischenschritt a') eingeschoben, bei dem die im Halogenperylimidmolekül IIIb enthaltenen Halogenatome mit Ausnahme des Halogenatoms in der 9-Position durch Umsetzung mit einem Nucleophil der Formel

35



in der Z Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, und K ein Alkalimetallkation oder Wasserstoff bedeutet, in Gegenwart einer tertiären stickstoffbasischen Verbindung als Lösungsmittel und gegebenenfalls einer anorganischen Base durch Reste Z ausgetauscht werden, wobei die Halogenperylimide IIIc erhalten werden, die anschließend ebenfalls gekuppelt werden.

40

45

Als tertiäre stickstoffbasische Lösungsmittel eignen sich beispielsweise aromatische Heterocyclen, wie Chinolin, Isochinolin und Chinaldin, und insbesondere cyclische Imide, wie vor allem N-Methylpyrrolidon.

5

Die Menge an Lösungsmittel ist an sich nicht kritisch und beträgt im allgemeinen 10 bis 100 kg, vorzugsweise 20 bis 40 kg, je kg IIIb.

10 Geeignete anorganische Basen sind z.B. Alkalimetallcarbonate und -hydroxide, wie insbesondere Kalium- und Natriumcarbonat und Kalium- und Natriumhydroxid, die bevorzugt als Feststoff eingesetzt werden.

15 Bei Verwendung von freien Alkoholen oder Thiolen Z-H als Nucleophilen wird in der Regel die 10- bis 100fache, bevorzugt die 15- bis 25fache, molare Menge anorganische Base, bezogen auf IIIb, benötigt. Werden direkt die Alkalimetallalkoholate oder -thiolate eingesetzt, kann auf den Zusatz der anorganischen Base
20 verzichtet werden.

Es empfiehlt sich, pro mol auszutauschendes Halogenatom ein mol Nucleophil einzusetzen. Von besonderer Bedeutung ist, daß das Halogenatom in der 9-Position des Perylimids nicht substituiert
25 wird, was nicht zu erwarten war.

Die Reaktionstemperatur beträgt beim Substitutionsschritt a') im allgemeinen 90 bis 160°C, vorzugsweise 110 bis 130°C.

30 Man kann unter Schutzgas (z.B. Stickstoff) arbeiten.

Gängige Reaktionszeiten liegen bei etwa 2 bis 10 h, insbesondere 5 bis 7 h.

35 Gewünschtenfalls kann man das Verfahren cyclisch führen, d.h. das in Schritt a') als Nebenprodukt entstehende enthalogenierte Substitutionsprodukt erneut gemäß Schritt a) halogenieren (bevorzugt bromieren) und dann gemäß Schritt b) kuppeln.

40 In Schritt a') geht man verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt Halogenperylimid IIIb, Nucleophil und gegebenenfalls feste organische Base im Lösungsmittel vor und erhitzt,

45 gewünschtenfalls unter Schutzgas, etwa 2 bis 10 h auf die Reaktionstemperatur. Nach Abkühlen trägt man die Reaktionsmischung unter Rühren in verdünnte anorganische Säure, z.B. verdünnte

Salzsäure, ein und filtriert den gebildeten Niederschlag ab, den man anschließend mit Wasser wäscht, trocknet und gegebenenfalls an Kieselgel mit aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder halogenierten Kohlenwasserstoffen wie Chloroform chromatographiert.

- 5 Das so erhaltene Halogenimid IIIc kann wie die weiteren Halogenperylimide IIIa, IIId und IIId direkt für den Kupplungsschritt b), bei dem die Biperylenderivate IV gebildet werden, eingesetzt werden.

- 10 Den Kupplungsschritt b) kann man analog zur EP-A-596 292 in Gegenwart eines organischen Metallkomplexes als Katalysator, zusätzlicher freier Ligandmoleküle und eines inerten Verdünnungsmittels durchführen.

- 15 Geeignete inerte Verdünnungsmittel sind z.B. vor allem aliphatische Carbonsäureamide, wie bevorzugt N,N-Dimethylformamid und N,N-Dimethylacetamid, aliphatische und cycloaliphatische Ether, wie Dimethylether, 1,2-Dimethyloxyethan und Tetrahydrofuran, und
- 20 Aromaten, wie Benzol, Toluol und Xylol.

Die Verdünnungsmittelmenge ist an sich nicht kritisch und beträgt in der Regel 20 bis 100 kg, vorzugsweise 25 bis 45 kg, je kg Halogenperylimid III.

- 25 Bei den als Katalysator dienenden organischen Metallkomplexen kommen neben Palladiumkomplexen wie Tetrakis(triphenylphosphin)palladium insbesondere Nickelkomplexe in Betracht, z.B. Bis(triphenylphosphin)nickel(II)chlorid, Tetrakis(triphenylphosphin)nickel, [1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]nickel(II)chlorid und bevorzugt Bis(1,5-cyclooctadien)nickel.
- 30

- Man kann die Katalysatoren auch in situ durch Zugabe von Metallsalzen oder -verbindungen, freien Liganden, wie Cyclooctadien,
- 35 Bipyridyl, Triphenylphosphin, Trifluorphosphin, η -, δ - und π -gebundenen Olefinen, Cycloolefinen, Aromaten und Antiaromaten, Carbynylen, Wasserstoff und Halogen sowie auch deren Mischungen, und erforderlichenfalls Oxidations- oder Reduktionsmitteln erzeugen.

- 40 Im allgemeinen werden 40 bis 150 mol-%, vorzugsweise 50 bis 100 mol-%, organischer Metallkomplex, bezogen auf III, eingesetzt.

- In der Regel empfiehlt sich stets die gleichzeitige Anwesenheit
- 45 von freien Ligandmolekülen, wie insbesondere Mischungen von Cyclooctadien und Bipyridyl im molaren Verhältnis von 1:1 bis

8:1. Hierbei sind Mengen von üblicherweise 80 bis 900 mol-%, bevorzugt 80 bis 200 mol-%, bezogen auf III, geeignet.

Der Kupplungsschritt b) wird vorteilhaft bei einer Temperatur von 5 40 bis 80°C, vorzugsweise 60 bis 65°C, durchgeführt, wobei man auch unter Schutzgas (z.B. Argon) arbeiten kann.

Die Kupplungsreaktion ist in der Regel nach 36 bis 48 h beendet.

10 In Schritt b) geht man verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise wie folgt vor:

Man legt Halogenpererylimid III, metallorganischen Katalysator sowie freie Ligandmoleküle im inerten Verdünnungsmittel vor und er-
15 hitzt, gegebenenfalls unter Schutzgas, etwa 36 bis 48 h auf die Reaktionstemperatur. Nach Abkühlen trägt man das Reaktionsgemisch in Wasser, das gegebenenfalls Methanol enthalten kann, ein, gibt verdünnte anorganische Säure, z.B. verdünnte Salzsäure, zu und filtriert den gebildeten Niederschlag ab, den man anschließend
20 mit Wasser wäscht, trocknet und gegebenenfalls an Kieselgel mit aromatischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Xylol chromatographiert.

Die so erhaltenen Biperylenderivate IV werden dann in Schritt c)
25 analog zur EP-A-596 292 durch Erhitzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels und eines alkalischen Reaktionsmediums in die Quatterylimide I überführt.

Geeignete Oxidationsmittel sind beispielsweise Aluminiumchlorid,
30 Eisen(III)chlorid, Mangandioxid, Palladium(II)acetat, Vanadiumtrichloridoxid, Kupfer(II)chlorid, Natriumformaldehydsulfoxylat und vor allem Glucose.

In der Regel wird die 10- bis 50fache, vorzugsweise 20- bis
35 35fache, molare Menge an bevorzugtem Oxidationsmittel Glucose, bezogen auf IV, eingesetzt.

Als alkalisches Reaktionsmedium dient zweckmäßig eine Mischung von einem Alkalimetallhydroxid, wie besonders Natrium- und Kaliumhydroxid, und einem C₁-C₄-Alkanol, wie Methanol, Ethanol,
40 Propanol, Isopropanol, Butanol, Isobutanol und sec.-Butanol.

Üblicherweise kommen 60 bis 250 kg, bevorzugt 100 bis 160 kg, Alkalimetallhydroxid und 40 bis 200 kg, vorzugsweise 70 bis
45 140 kg, Alkanol je kg IV zum Einsatz.

Die Oxidation c) wird vorteilhaft bei einer Temperatur von 60 bis 180°C, insbesondere 100 bis 130°C, durchgeführt, wobei man auch unter Schutzgas, z.B. Argon, arbeiten kann.

- 5 Die Oxidation ist in der Regel nach 1 bis 4 h, besonders 1 bis 2,5 h, beendet.

In Schritt c) geht man verfahrenstechnisch zweckmäßigerweise wie folgt vor:

- 10 Man legt Biperylenderivat IV, Alkalimetallhydroxid, Alkanol und Oxidationsmittel vor und erhitzt, gegebenenfalls unter Schutzgas, 1 bis 2,5 h auf die Reaktionstemperatur. Nach Abkühlen säuert man das Reaktionsgemisch mit wäßriger Mineralsäure, z.B. Salzsäure, 15 an und filtriert den gebildeten Niederschlag ab, den man anschließend mit Wasser wäscht, trocknet und einer Extraktion mit inerten Lösungsmitteln, wie Chloroform, Diethylether, Methyl-tert.-butylether und Toluol, zur Abtrennung gegebenenfalls vorhandener Nebenprodukte unterzieht.

- 20 Im Fall der Quatterrylimide Id fallen in Schritt c) die unsubstituierten Quatterrylimide Id' an, die anschließend noch halogeniert werden (Schritt d)) sowie gewünschtenfalls einer Substitution der Halogenatome durch nucleophile Reste Z (Schritt e)) unterzogen 25 werden können.

Der Halogenierungsschritt d) kann analog zum Halogenierungsschritt a), jedoch in der 1,5- bis 2fachen Lösungsmittelmenge und mit jeweils verdoppelten Reaktionszeiten, vorgenommen werden.

- 30 Entscheidend ist, daß bei der Halogenierung des Quatterrylenmoleküls Id' im Gegensatz zu Schritt a) die anti-Halogenierungsprodukte (z.B. 1,7,9,11,17,19-Hexabromquatterrylimid) entstehen.

- 35 Wie in Schritt a) erhöht sich der Halogenierungsgrad auch hier mit steigender Temperatur und zunehmender Reaktionszeit.

Beim Substitutionsschritt e) kann man ebenfalls analog zum entsprechenden Schritt a') vorgehen, auch hier sollte jedoch die

- 40 1,5- bis 2fache Lösungsmittelmenge verwendet und die Reaktionszeit verdoppelt werden.

Die erfindungsgemäßen Quatterrylimide I eignen sich vorteilhaft als Pigmente oder Fluoreszenzfarbstoffe. Sie können insbesondere

- 45 zur Einfärbung von hochmolekularen organischen Materialien oder auch organisch/anorganischen Compositen verwendet werden.

Es wurden 19,5 g N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6,9-tribromperylene-3,4-dicarbonsäureimid als orangefarbener Feststoff mit einem Wertgehalt von 84 % und einem Schmelzpunkt >300°C erhalten, was einer Ausbeute von 91 % entspricht.

5

Beispiele 2a bis 5a

Auf analoge Weise zu Beispiel 1a wurden die in Tabelle A genannten Bromperylimide IIIa' durch Umsetzung der entsprechenden

10 nichthalogenierten Perylimide mit Brom hergestellt. Der Übersichtlichkeit halber wird Beispiel 1a ebenfalls aufgeführt.

Tabelle A

15

20

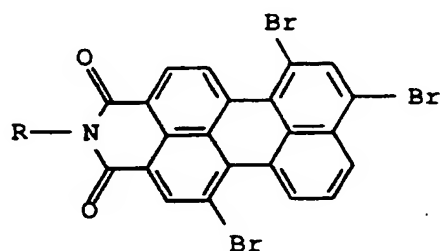
25

Bsp.	R	Ausbeute in %	Farbe	Schmp. [°C]
1a	2,6-Diisopropylphenyl	91	orange	>300
2a	Dodecyl	92	rot	>300
3a	4-tert.-Butylphenyl	100	hellrot	>300
4a	4-Phenylazo-phenyl	95	dunkelrot	>350
5a	2-Methylphenyl	98	hellrot	>300

A2) Herstellung von erfindungsgemäßen 1,7,9-Tribromperylene-3,4-dicarbonsäureimiden der Formel IIIa''

30

35



IIIa''

Beispiel 6a (R = 2,6-Diisopropylphenyl)

40

15,9 g (25 mmol) N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,7-dibromperylene-3,4-dicarbonsäureimid wurden analog zu Beispiel 1a ebenfalls mit 75 ml (1,46 mol) Brom umgesetzt, jedoch bei 40°C in 1,2 l Methylenchlorid als Lösungsmittel.

45

21

Das als Edukt für die Herstellung des 1,7-dibromierten Perylimids dienende 1,7-Dibromperylene-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid wurde durch selektive Bromierung von Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid erhalten.

5

Dabei wurde eine Mischung von 292,5 g (0,75 mol)

Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäuredianhydrid (Wertgehalt >98 %)

und 4420 g 100 gew.-%iger Schwefelsäure nach 12stündigem Rühren und anschließender Zugabe von 7 g Iod auf 85°C erhitzt. Dann wur-

- 10 den 262,5 g (1,64 mol) Brom in 8 h zugetropft. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Verdrängen des überschüssigen Broms durch Stickstoff wurde die Schwefelsäurekonzentration des Reaktionsgemisches durch portionsweise Zugabe von insgesamt 670 g Wasser in 1 h auf 86 Gew.-% erniedrigt. Nach dem Abkühlen des sich dabei
- 15 auf 85°C erhitzenden Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Produkt über eine G4-Glasfritte abfiltriert, mit 3 kg 86 gew.-%iger Schwefelsäure gewaschen, dann in 5 l Wasser aufgerührt, erneut abfiltriert, neutral gewaschen und bei 120°C im Vakuum getrocknet.

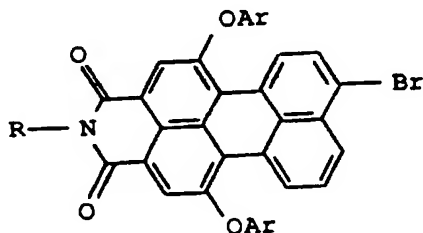
20

Bei der Umsetzung von Beispiel 6a wurden 18,5 g N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,7,9-tribromperylene-3,4-dicarbonsäureimid als orangeroter Feststoff mit einem Wertgehalt von 95 % und einem Schmelzpunkt >300°C erhalten, was einer Ausbeute von 98 % ent-

25 spricht.

B1) Herstellung von erfindungsgemäßen 1,6-Diaryloxy-9-bromperylene-3,4-dicarbonsäureimiden der Formel IIIb'

30



IIIb'

35

Beispiel 1b

40

Eine Mischung von 16 g (22 mmol) des Tribromperylimids aus Beispiel 1a, 6,6 g (44 mmol) 4-tert.-Butylphenol und 6,9 g (50 mmol) Kaliumcarbonat in 500 ml N-Methylpyrrolidon wurde 6 h auf 120°C erhitzt.

45

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren in 2 l eines Gemisches von Wasser und 37 gew.-%iger Salzsäure im Gewichtsverhältnis 5:1 eingetragen. Der gebildete Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und anschließend an Kieselgel (Säule 12 x 120 cm) mit Toluol chromatographiert, wobei das Produkt als erste, orangefarbene Fraktion eluiert wurde.

Nach Umkristallisation aus Methylenchlorid/Methanol wurden 6,3 g N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,6-di(4-tert.-butylphenoxy)-9-bromperylen-3,4-dicarbonsäureimid als roter Feststoff vom Schmelzpunkt 297°C erhalten, was einer Ausbeute von 33 % entspricht.

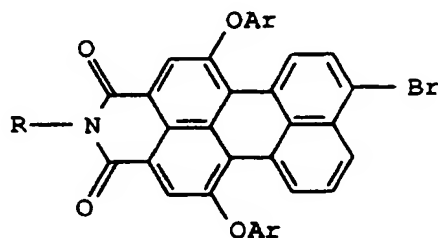
Beispiele 1b' bis 4b'

Auf analoge Weise zu Beispiel 1b wurden die in Tabelle B genannten Perylimide IIb' durch Umsetzung der entsprechenden Tribromperylimide IIIa' mit Phenolen hergestellt.

Tabelle B

Bsp.	R	Ar	Ausbeute in %	Farbe	Schmp. [°C]
1b	2,6-Diisopropylphenyl	4-tert.-Butylphenyl	33	rot	297
1b'	2,6-Diisopropylphenyl	Phenyl	42	rot	>300
2b	Dodecyl	4-tert.-Butylphenyl	33	orange-rot	>300
3b	4-tert.-Butylphenyl	4-tert.-Butylphenyl	16	rot	>300
3b'	4-tert.-Butylphenyl	Phenyl	26	rot	>300

B2) Herstellung von erfindungsgemäßen 1,7-Diaryloxy-9-bromperylen-3,4-dicarbonsäureimiden der Formel IIb''



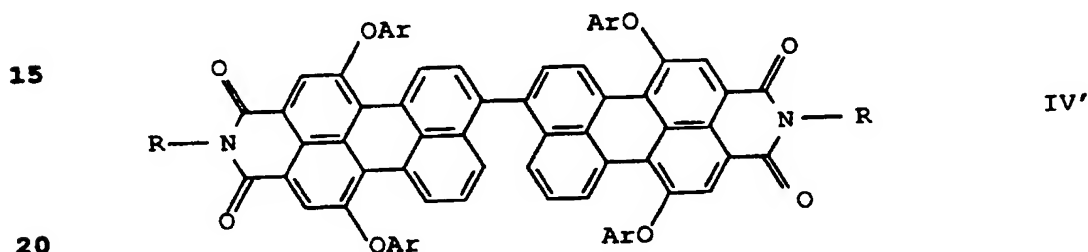
IIb''

Beispiel 6b (R = 2,6-Diisopropylphenyl; Ar = 4-tert.-Butylphenyl)

Analog zu Beispiel 1b wurde das Tribromperylimid aus Beispiel 6a mit 4-tert.-Butylphenol umgesetzt.

5 Es wurden 7,4 g N-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,7-di(4-tert.-butylphenoxy)-9-bromperylen-3,4-dicarbonsäureimid als roter Feststoff vom Schmelzpunkt 289°C erhalten, was einer Ausbeute von 39 % entspricht.

10 Cl) Herstellung von 1,1',6,6'-Tetraaryloxy-3,3',4,4'-biperylentetracarbonsäurediimiden IV'



Beispiel 1c

25 Eine Mischung von 385 mg (1,4 mmol) Bis(1,5-Cyclooctadien)nickel, 126 mg (1,17 mmol) 1,5-Cyclooctadien und 185 mg (1,17 mmol) 2,2'-Bipyridyl in 60 ml N,N-Dimethylformamid wurde in einem 100 ml Schlenkkolben unter Argon 1 h bei Raumtemperatur gerührt, mit 2 g (2,33 mmol) des Bromperylimids aus Beispiel 1b versetzt

30 und anschließend 2 d bei 70°C gerührt.

Die Aufarbeitung wurde analog zu Beispiel 1b vorgenommen, jedoch wurde nur 1 l des Wasser/Salzsäure-Gemisches verwendet, und die Umkristallisation erfolgte aus Methylenchlorid.

35 Es wurden 1,55 g N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,1',6,6'-tetra(4-tert.-butylphenoxy)-3,3',4,4'-biperylentetracarbonsäurediimid als rotes Pulver vom Schmelzpunkt 259°C erhalten, was einer Ausbeute von 86 % entspricht.

40 Beispiele 1c' bis 3c'

Auf analoge Weise zu Beispiel 1c wurden die in Tabelle C genannten Biperylene IV' durch Kupplung der Bromperylimide IIIb' hergestellt.

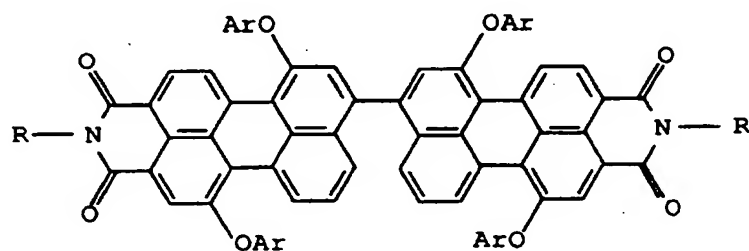
45 stellt.

Tabelle C

Bsp.	R	Ar	Ausbeute in %	Farbe	Schmp. [°C]
5 1c	2,6-Diisopropylphenyl	4-tert.-Butylphenyl	86	rot	259
1c'	2,6-Diisopropylphenyl	Phenyl	88	rot	>300
10 2c	Dodecyl	4-tert.-Butylphenyl	79	rotbraun	>300
3c	4-tert.-Butylphenyl	4-tert.-Butylphenyl	64	rotbraun	>300
3c'	4-tert.-Butylphenyl	Phenyl	65	rotbraun	>300

C2) Herstellung von 1,1',7,7'-Tetraaroxy-3,3',4,4'-biperylen-tetracarbonsäureimiden IV''

20



IV''

25

Beispiel 6c (R = 2,6-Diisopropylphenyl; Ar = 4-tert.-Butylphenyl)

30

Analog zu Beispiel 1c wurde das Bromperylimid aus Beispiel 6b gekuppelt.

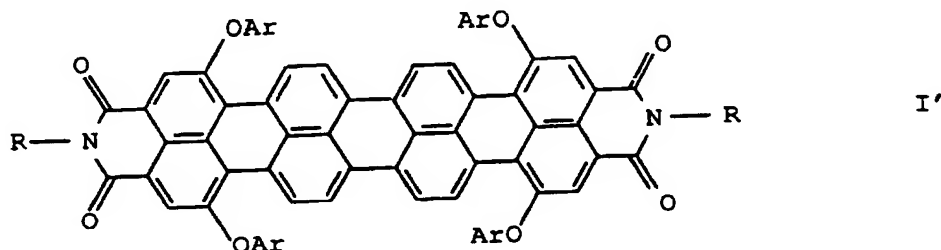
35

Es wurden 1,37 g N,N'-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)-1,1',7,7'-tetra(4-tert.-butylphenoxy)-3,3'-4,4'-biperylentetracarbonsäurediimid als rotes Pulver vom Schmelzpunkt 273°C erhalten, was einer Ausbeute von 76 % entspricht.

40

45

D1) Herstellung von erfindungsgemäßen 1,6,11,16-Tetraaryloxyquater-
terrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimiden I'



Beispiel 1d

Eine Mischung von 80 g pulverisiertem Kaliumhydroxid, 80 ml Ethanol, 6 g Glucose und 500 mg (0,32 mmol) des Biperylenderiva-
tes aus Beispiel 1c wurde 2,5 h unter Argon auf 120°C erhitzt.

Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch in 420 ml Wasser eingetragen und mit 80 ml konzentrierter Salzsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und nacheinander mit gesättigter wäßriger Kaliumcarbonatlösung, Was-
ser, Methanol und Diethylether gewaschen. Durch zusätzliche Ex-
traktion mit Chloroform wurden die löslichen Nebenprodukte ent-
fernt.

Es wurden 421 mg N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,6,11,16-te-
tra(4-tert.-butylphenoxy)quaterterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäure-
diimid als grünes Pulver vom Schmelzpunkt >300°C erhalten, was
einer Ausbeute von 85 % entspricht.

Im folgenden werden einige analytische Daten für dieses Quater-
terrylimid angegeben:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃):

δ = 9,09 (d, 4H); 8,32 (s, 4H); 7,76 (d, 4H); 7,41 (t, 2H); 7,34
(d, 8H); 7,28 (d, 4H); 7,00 (d, 8H); 2,76 (m, 4H); 1,26 (s, 36H); 1,13
(d, 24H) ppm;

¹³C-NMR (125,5 MHz, CDCl₃):

δ = 163,0; 153,6; 152,9; 147,0; 145,8; 131,2; 130,9; 130,8; 129,4;
129,2; 128,9; 127,7; 127,5; 127,2; 126,4; 125,2; 124,3; 123,9;
122,5; 121,6; 117,4; 34,4; 31,4; 29,2; 24,1 ppm;

IR (KBr):

$\nu = 1707$ (s, C=O), 1669 (s, C=O) cm^{-1} ;

UV/VIS (CH_2Cl_2):

5 λ_{max} (ϵ) = 262 (95819), 271 (97645), 382 (12895), 709 (71931), 781 (166571) nm;

Fluoreszenz (CH_2Cl_2):

$\lambda_{\text{max}} = 806$ nm.

10

Von besonderer Bedeutung für die Anwendung als Fluoreszenzfarbstoff ist die Löslichkeit des Quaterrylimids in organischen Lösungsmitteln: 25-30 mg/ml Chloroform bei Raumtemperatur, 80 mg/ml Tetrachlorethan bei 135°C .

15

Im Vergleich dazu ist das aus der EP-A-596 292 bekannte unsubstituierte N,N'-Didodecylquaterrylimid in beiden Lösungsmitteln unlöslich und das analoge, unsubstituierte N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)quaterrylimid nahezu unlöslich (Löslich-

20

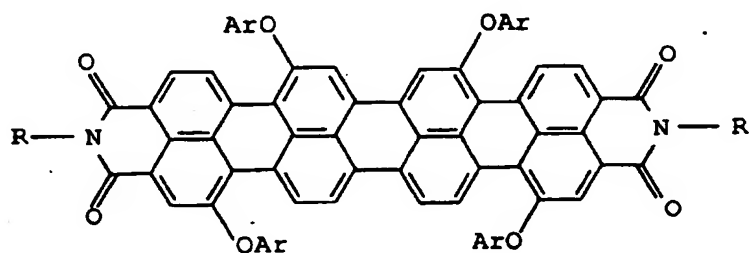
keit $< 0,2$ mg/ml Chloroform, 1-2 mg/ml Tetrachlorethan).

Von Interesse ist auch die bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorptionsbande im UV/VIS-Spektrum um 20 nm, verglichen mit dem entsprechenden unsubstituierten Quaterrylimid.

25

D2) Herstellung von erfindungsgemäßen 1,7,10,16-Tetraaryloxyquaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimiden I''

30



35

I''

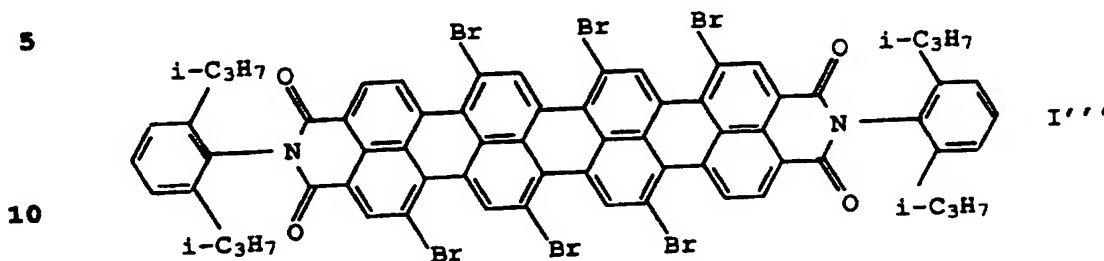
Beispiel 6d (R = 2,6-Diisopropylphenyl; Ar = 4-tert.-Butylphenyl)

40 Analog zu Beispiel 1d wurde das Biperylen aus Beispiel 6c oxidiert.

Es wurden 318 mg N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,7,10,16-tetra(4-tert.-butylphenoxy)quaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäurediimid als blaugrünes Pulver vom Schmelzpunkt $> 300^\circ\text{C}$ erhalten, was einer Ausbeute von 64 % entspricht.

45

D3) Herstellung von N,N-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-
1,7,9,11,17,19-hexabromquaterrylen-3,4:13,14-tetracarbonsäure-
rediimid I'''



Beispiel 7

- 15 1,0 g unsubstituiertes N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)quaterryl-
imid, das durch Bromierung von unsubstituiertem N-2,6-Diiso-
propylperylene-3,4-dicarbonsäureimid analog zu Beispiel 6a zum
9-Bromperylimid, anschließende Kupplung analog zu Beispiel 1c und
20 Oxidation analog zu Beispiel 1d erhalten wurde, wurde analog zu
Beispiel 1a, jedoch unter Verdopplung der Reaktionszeit auf 12 h
bromiert.

Es wurden 1,3 g I''' als dunkelroter Feststoff mit einem Wert-
25 gehalt von 85 % (15 % Tetrabromprodukt) und einem Schmelzpunkt
>300°C erhalten, was einer Ausbeute von 91 % entspricht.

30

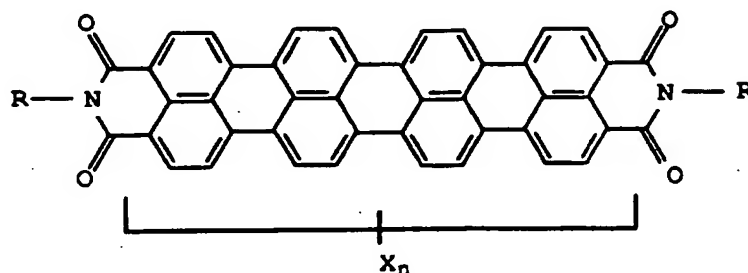
35

40

45

Patentansprüche

1. Quaterrylentetracarbonsäurediimide der allgemeinen Formel I



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff;

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeutet;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann;

Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sein kann, bedeutet;

X Halogen; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann;

n eine Zahl von 2 bis 12.

2. Quaterrylentetracarbonsäurediimide der Formel I nach Anspruch 1, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

5 R C₈-C₂₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- oder -S- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₄-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann;

10 C₅-C₈-Cycloalkyl;
Phenyl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, -CONHR² und/oder -NHCOR² ein- oder mehrfach und/oder durch Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sein kann, einfach substituiert sein kann;

15 X Halogen; Phenoxy, Phenylthio, Pyridyloxy, Pyridylthio, Pyrimidyloxy oder Pyrimidylthio, das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann;

20 n eine Zahl von 2 bis 8.

3. Quaterrylentetracarbonsäurediimide der Formel I nach Anspruch 1, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

25 R C₈-C₂₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O- unterbrochen sein kann und das durch C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann;

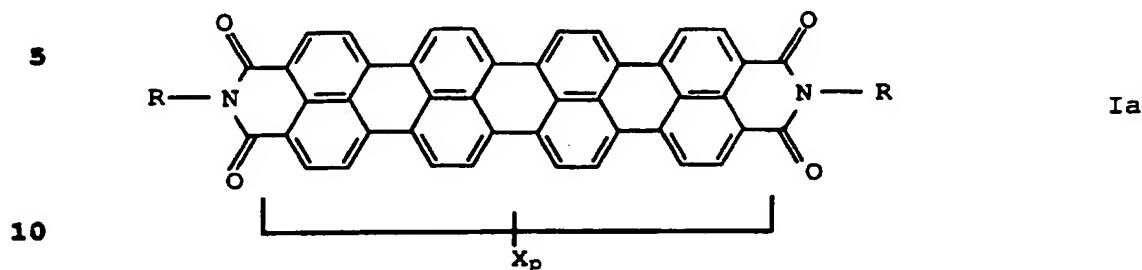
30 C₅-C₈-Cycloalkyl;
Phenyl, Pyridyl oder Pyrimidyl, das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, -CONHR² oder -NHCOR² ein- oder mehrfach und/oder durch Phenylazo oder Naphthylazo, das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Cyano substituiert sein kann, einfach substituiert sein kann, wobei

35 R² C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl, das durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, bedeutet;

40 X Halogen; Phenoxy, Phenylthio, Pyrimidyloxy oder Pyrimidylthio, das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann;

n eine Zahl von 2 bis 8.

4. Verfahren zur Herstellung von Quaterrylentetracarbonsäure-diimiden der Formel Ia



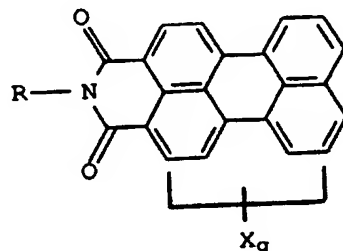
in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 15 R Wasserstoff;
 C_1 - C_{30} -Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C_1 - C_6 -Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei
- 20
- R¹ Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeutet;
- 25
- C_5 - C_8 -Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann;
- Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Cyano, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei
- 30
- R² Wasserstoff; C_1 - C_{18} -Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sein kann, bedeutet;
- 35
- X Halogen; C_1 - C_{18} -Alkyl; Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils durch C_1 - C_4 -Alkyl oder C_1 - C_4 -Alkoxy substituiert sein kann;
- 40
- p eine Zahl von 4 bis 8,
- 45
- dadurch gekennzeichnet, daß man

31

a) Perylen-3,4-dicarbonsäureimide der Formel IIa

5

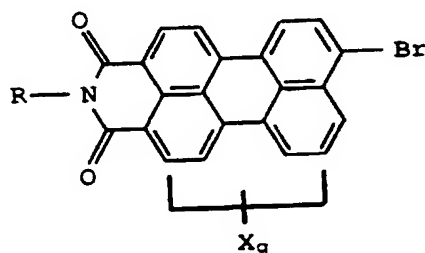


IIa

10

in der q 2 bis 4 bedeutet, mit elementarem Brom in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels bei 40 bis 50°C zu bromierten Perylimiden der Formel IIIa

15



IIIa

20

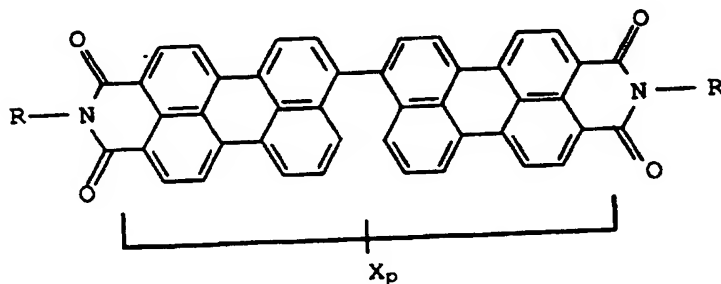
25

umsetzt,

b) die bromierten Perylimide IIIa in Gegenwart eines organischen Metallkomplexes als Katalysator, freier Ligandmoleküle und eines inerten Verdünnungsmittels zu Biperylenderivaten der Formel IVa

30

35



IVa

40

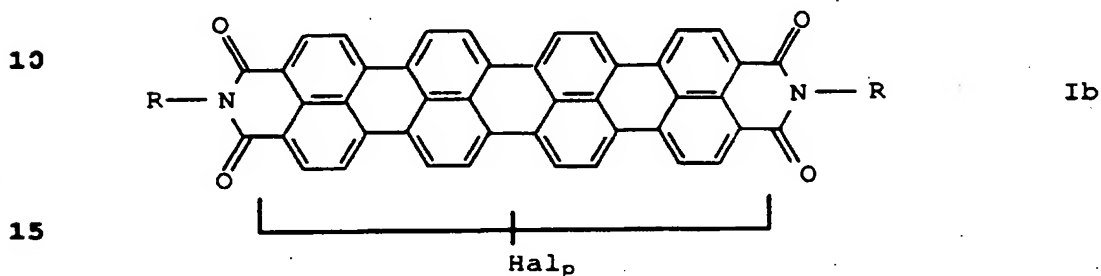
kuppelt und

45

- c) die Biperyllenderivate IVa durch Erhitzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels und eines alkalischen Reaktionsmediums in die Quaterrylentetracarbonsäurediimide Ia überführt.

5

5. Verfahren zur Herstellung von Quaterrylentetracarbonsäurediimiden der Formel Ib



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

20

R Wasserstoff;

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

25

30

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeutet;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann;

35

Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

40

R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sein kann, bedeutet,

45

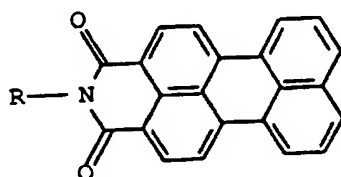
Hal Chlor oder Brom;

33

p eine Zahl von 4 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß man

- 5 a) Perylen-3,4-dicarbonsäureimide der Formel IIb

10

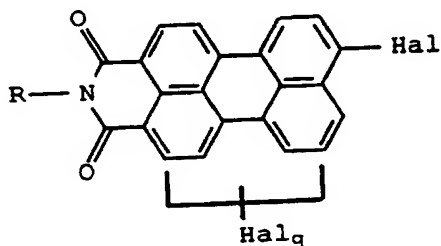


IIb

15

mit elementarem Halogen in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels bei 60 bis 140°C zu halogenierten Perylimiden der Formel IIIb

20



IIIb

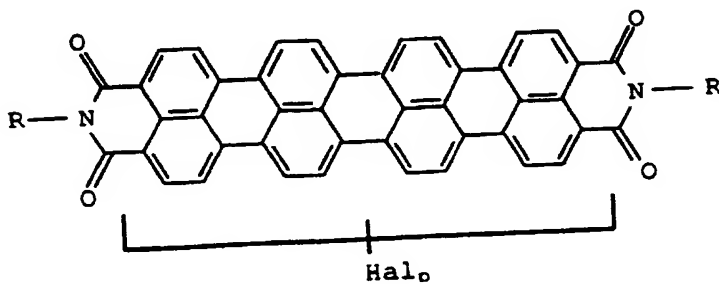
25

in der Hal Brom oder Chlor und q 2 bis 4 bedeutet, umsetzt,

30

- b) die halogenierten Perylimide IIIb in Gegenwart eines organischen Metallkomplexes als Katalysator, freier Ligandmoleküle und eines inerten Verdünnungsmittels zu Biperylenderivaten der Formel IVb

35



IVb

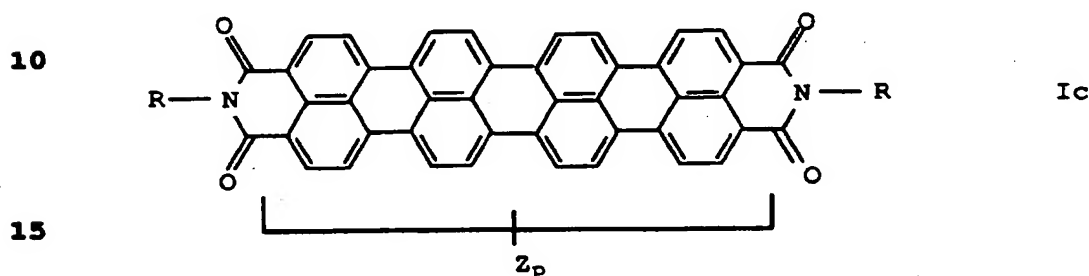
40

45

kuppelt und

- c) die Biperylenderivate IVb durch Erhitzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels und eines alkalischen Reaktionsmediums in die Quaterrylentetracarbonsäurediimide Ib überführt.

6. Verfahren zur Herstellung von Quaterrylentetracarbonsäurediimiden der Formel Ic



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff;

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeutet;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann;

Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sein kann, bedeutet;

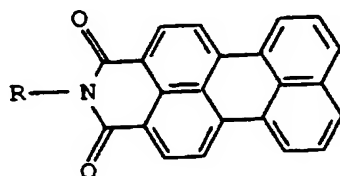
35

Z Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann;

5 p eine Zahl von 4 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, daß man

a) Perylen-3,4-dicarbonsäureimide der Formel IIb

10

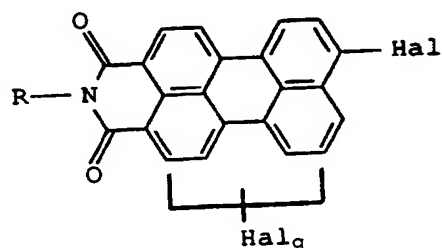


IIb

15

mit elementarem Halogen in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels bei 60 bis 140°C zu halogenierten Perylimiden der Formel IIIb

20



IIIb

25

30

in der Hal Brom oder Chlor und q 2 bis 4 bedeutet, umsetzt,

35

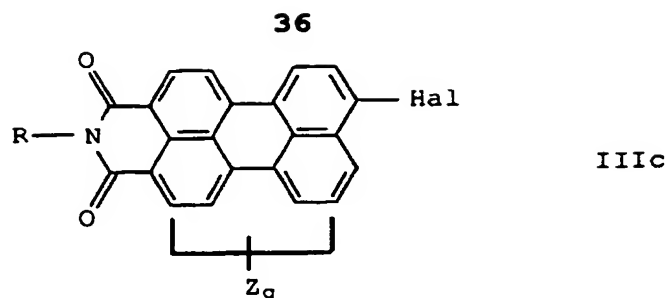
a') die halogenierten Perylimide IIIb in Gegenwart einer tertiären stickstoffbasischen Verbindung als Lösungsmittel und gegebenenfalls einer anorganischen Base mit Nucleophilen der Formel

40

Z—K

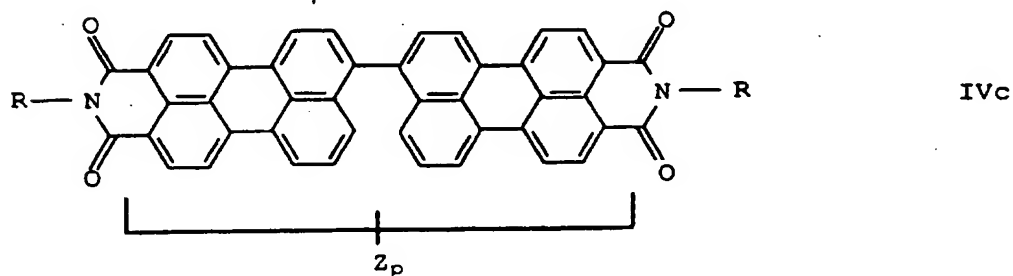
in der K ein Alkalimetallkation oder Wasserstoff bedeutet, in substituierte Perylimide der Formel IIIc

45



überführt,

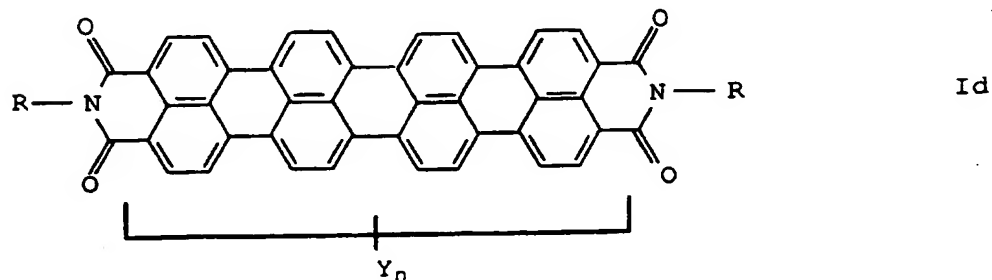
- b) die substituierten Perylimide IIIc in Gegenwart eines organischen Metallkomplexes als Katalysator, freier Ligandmoleküle und eines inerten Verdünnungsmittels zu Biperylenderivaten der Formel IVc



kuppelt und

- c) die Biperylenderivate IVc durch Erhitzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels und eines alkalischen Reaktionsmediums in die Quaterrylentetracarbonsäurediimide Ic überführt.

7. Verfahren zur Herstellung von Quaterrylentetracarbonsäurediimiden der Formel Id



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff;

5 C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

10 R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeutet;

15 C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann;

20 Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

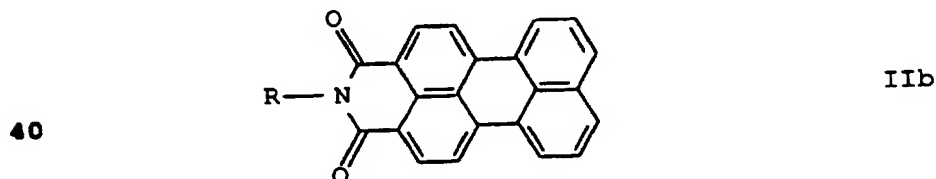
25 R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sein kann, bedeutet;

Y Halogen; Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann;

30 n eine Zahl von 2 bis 12,

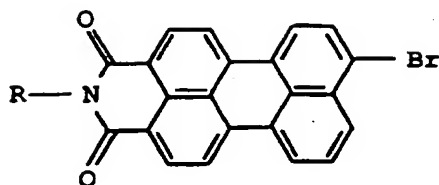
dadurch gekennzeichnet, daß man

35 a) Perylen-3,4-dicarbonsäureimide der Formel IIb



45 mit elementarem Brom in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels bei 40 bis 50°C zu bromierten Perylimiden der Formel IIIId

38



IIIId

5

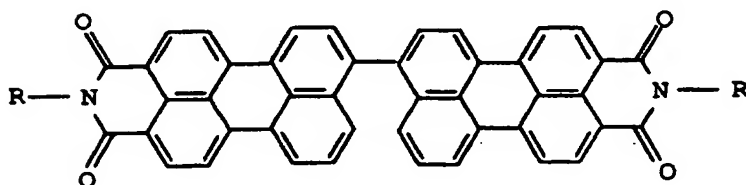
10

umsetzt,

15

- b) die bromierten Perylimide IIIId in Gegenwart eines organischen Metallkomplexes als Katalysator, freier Ligandmoleküle und eines inerten Verdünnungsmittels zu Biperylenderivaten der Formel IVd

20



IVd

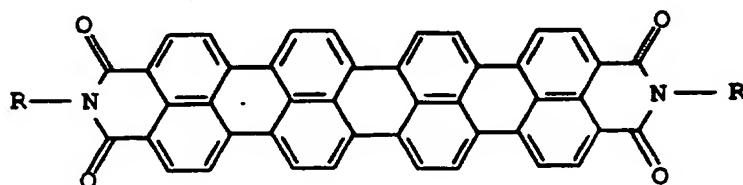
25

kuppelt,

30

- c) die Biperylenderivate IVd durch Erhitzen in Gegenwart eines Oxidationsmittels und eines alkalischen Reaktionsmediums in unsubstituierte Quaterrylentetracarbonsäurediimide Id'

35



Id'

40

überführt,

45

- d) die unsubstituierten Quaterrylentetracarbonsäurediimide Id' mit elementarem Halogen in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels bei 60 bis 140°C zu den halogenierten Quaterrylentetracarbonsäurediimiden Id (Y : Hal) umgesetzt und gewünschtenfalls

- e) die halogenierten Quaterrylentetracarbonsäurediimide durch Umsetzung mit Nucleophilen der Formel



5

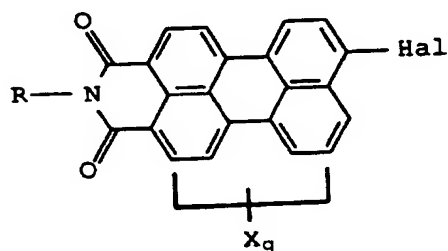
in der Z Aryloxy, Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann, und K ein Alkalimetallkation oder Wasserstoff bedeutet, in Gegenwart einer anorganischen Base und einer tertiären stickstoffbasischen Verbindung in die Quaterrylentetracarbonsäurediimide der Formel Id, in der Y für Z steht, überführt.

10

- 15 8. Verwendung von Quaterrylentetracarbonsäurediimiden der Formel I gemäß Anspruch 1 als Fluoreszenzfarbstoffe oder Pigmente.

9. 9-Halogenpererylen-3,4-dicarbonsäureimide der allgemeinen Formel II

20



II

25

30

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

R Wasserstoff;

35

C₁-C₃₀-Alkyl, dessen Kohlenstoffkette durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S-, -NR¹-, -CO- und/oder -SO₂- unterbrochen sein kann und das durch Cyano, C₁-C₆-Alkoxy oder einen über ein Stickstoffatom gebundenen, 5- bis 7-gliedrigen heterocyclischen Rest, der weitere Heteroatome enthalten und aromatisch sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

40

R¹ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl bedeutet;

C₅-C₈-Cycloalkyl, dessen Kohlenstoffgerüst durch eine oder mehrere Gruppierungen -O-, -S- und/oder -NR¹- unterbrochen sein kann;

45

40

5 Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Cyano, -CONHR², -NHCOR² und/oder Aryl- oder Hetarylazo, das jeweils durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy oder Halogen substituiert sein kann, ein- oder mehrfach substituiert sein kann, wobei

10 R² Wasserstoff; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryl oder Hetaryl, das jeweils durch C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, Halogen oder Cyano substituiert sein kann, bedeutet;

10 X Halogen; C₁-C₁₈-Alkyl; Aryloxy Arylthio, Hetaryloxy oder Hetarylthio, das jeweils durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein kann;

15 Hal Halogen;

q eine Zahl von 2 bis 4.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCT/EP 96/00118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09B5/62 C07D221/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09B C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DYES AND PIGMENTS, vol. 16, no. 1, 1 January 1991, pages 19-25, XP000208007 NAGAO Y ET AL: "SYNTHESIS AND PROPERTIES OF N-ALKYLBROMOPERYLENE-3,4-DICARBOXIMIDES" see page 21, line 3 - line 5 siehe Verbindungen 3c-3e	9
A	---	1-8
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 May 1996

Date of mailing of the international search report

28.05.96

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ginoux, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.
P 96/00118

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4236885	05-05-94	EP-A- 0596292	11-05-94
		JP-A- 6263994	20-09-94
		US-A- 5405962	11-04-95

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00118

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09B5/62 C07D221/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09B C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DYES AND PIGMENTS, Bd. 16, Nr. 1, 1. Januar 1991, Seiten 19-25, XP000208007 NAGAO Y ET AL: "SYNTHESIS AND PROPERTIES OF N-ALKYLBROMOPERYLENE-3,4-DICARBOXIMIDES" siehe Seite 21, Zeile 3 - Zeile 5 siehe Verbindungen 3c-3e	9
A	---	1-8
P,X	ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION., Bd. 34, Nr. 12, 7. Juli 1995, WEINHEIM DE, Seiten 1323-1325, XP002002793 H. QUANTE ET AL.: "Quaterrylenebis(dicarboximides)" siehe Schema 2 siehe Seite 1324, linke Spalte, Absatz 2 ---	1-3,6,8, 9
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- * "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- * "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- * "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist
- * "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Mai 1996

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

28 -05- 1996

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ginoux, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,42 36 885 (BASF AG) 5.Mai 1994 siehe Ansprüche; Beispiele & EP,A,0 596 592 in der Anmeldung erwähnt ---	1-9
A	DYES AND PIGMENTS, Bd. 11, Nr. 4, 1.Januar 1989, Seiten 303-317, XP000084462 SEYBOLD G ET AL: "NEW PERYLENE AND VIOLANTHRONE DYESTUFFS FOR FLUORESCENT COLLECTORS" siehe Absatz 2.3 -----	1-9

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Int. Aktenzeichen
PCT/EP 96/00118

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4236885	05-05-94	EP-A- 0596292	11-05-94
		JP-A- 6263994	20-09-94
		US-A- 5405962	11-04-95

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)